

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 11 月 11 日 (11.11.2004)

PCT

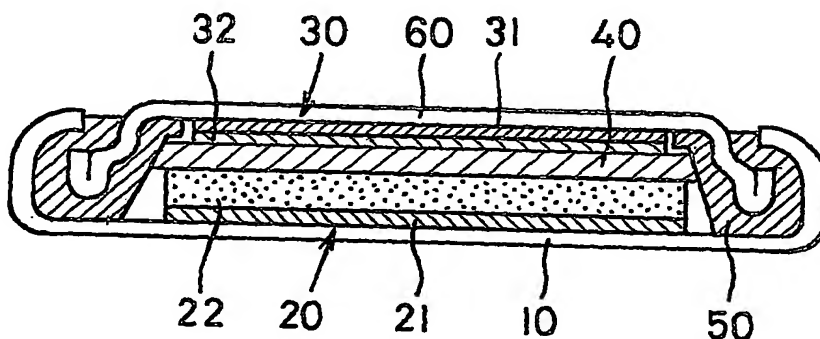
(10) 国際公開番号
WO 2004/097962 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 4/04, 4/48, 10/40
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005527
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 16 日 (16.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2003-123938 2003 年 4 月 28 日 (28.04.2003) JP
 特願2003-295363 2003 年 8 月 19 日 (19.08.2003) JP
 特願2003-297443 2003 年 8 月 21 日 (21.08.2003) JP
 特願2003-299701 2003 年 8 月 25 日 (25.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友チタニウム株式会社 (SUMITOMO TITANIUM CORPORATION) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 夏目 義文 (NATSUME, Yoshitake) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP). 小笠原 忠司 (OGASAWARA, Tadashi) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP). 東 和臣 (AZUMA, Kazuomi) [JP/JP]; 〒660-8533 兵庫県 尼崎市 東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 柳館 隆彦 (YANAGIDATE, Takahiko); 〒541-0048 大阪府 大阪市 中央区瓦町 4 丁目 6 番 1 5 号 大生特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

[続葉有]

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY CELL, LITHIUM SECONDARY CELL EMPLOYING THE NEGATIVE ELECTRODE, FILM DEPOSITION MATERIAL B USED FOR FORMING NEGATIVE ELECTRODE, AND PROCESS FOR PRODUCING NEGATIVE ELECTRODE

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用負極、その負極を用いたリチウム二次電池、その負極形成に用いる成膜用材料及びその負極の製造方法



(57) Abstract: In order to remedy the drawback, i.e. low initial efficiency and improve the cycle characteristic, of a lithium secondary cell employing SiO in a negative electrode (30) significantly without sacrificing the large initial charging capacity, characteristic to the lithium secondary cell a thin film of a silicon oxide is formed, as a negative electrode active material layer (32), on the surface of a current collector (31) by vacuum deposition or sputtering. Preferably, the thin film is formed by ion plating. The silicon oxide is SiO_x (0.5 ≤ x < 1.0), the film thickness is 0.1-50 μm. SiO deposit having a weight reduction rate of 1.0% or less measured by the Rattler test is employed as a vacuum deposition source. In the vacuum deposition, the surface of the current collector (31) is cleaned in vacuum or in an inert atmosphere and a thin film of silicon oxide is formed without exposing to the atmosphere.

[続葉有]



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

添付公開書類:

一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: SiOを負極30に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善する。サイクル特性を改善する。これらを実現するために、負極活物質層32として、真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を、集電体31の表面に形成する。好ましくはイオンプレーティング法により薄膜を形成する。珪素酸化物は SiO_x ($0.5 \leq x < 1.0$)であり、膜厚は $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。真空蒸着源としては、ラトラ試験での重量減少率(ラトラ値)が1.0%以下であるSiO析出体を用いる。真空蒸着の際、集電体31の表面を真空中又は不活性雰囲気中で洗浄処理した後、大気雰囲気曝露することなく珪素酸化物の薄膜を形成する。

明 細 書

リチウム二次電池用負極、その負極を用いたリチウム二次電池、その負極形成に用いる成膜用材料及びその負極の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、リチウム二次電池に使用される負極、その負極を用いたリチウム二次電池、その負極形成に用いる成膜用材料及びその負極の製造方法に関する。

背景技術

- 10 リチウムイオンの吸蔵放出により充電・放電を行うリチウム二次電池は、高容量、高電圧、高エネルギー密度といった特徴を兼ね備えていることから、OA機器、なかでも携帯電話、パソコン等の携帯情報機器の電源として非常に多く使用されている。このリチウム二次電池では、充電時に正極から負極へリチウムイオンが移行し、負極に吸蔵されたり
- 15 ウムイオンが放電時に正極へ移行する。

- 20 リチウム二次電池の負極を構成する負極活物質としては、炭素粉末が多用されている。これは後で詳しく述べるが、炭素負極の容量、初期効率及びサイクル寿命といった各種特性の総合的な評価が高いためである。そして、この炭素粉末は、結着剤溶液と混合されてスラリー化され、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により負極シートとされる。ちなみに、正極を構成する正極活物質としては、リチウムを含有する遷移金属の酸化物、主に LiCoO_2 などが使用されている。

現在多用されている炭素負極の問題点の一つは、他の負極に比べて理

論容量が小さい点である。理論容量が小さいにもかかわらず、炭素負極が多用されているのは、初期効率、サイクル寿命といった容量以外の特性が高く、諸特性のバランスが良いためである。

5 携帯情報機器用電源として多用されるリチウム二次電池に関しては、更なる容量増大が求められており、この観点から炭素粉末より容量が大きい負極活物質の開発が進められている。そのような負極活物質の一つがSiOであり、SiOの理論容量は炭素の数倍に達する。それにもかかわらずSiO負極は実用化されていない。その最大の理由はSiO負極の初期効率が極端に低いからである。

10 初期効率とは、初期充電容量に対する初期放電容量の比率であり、重要な電池設計因子の一つである。これが低いということは、初期充電で負極に注入されたリチウムイオンが初期放電時に十分に放出されないということであり、この初期効率が低いと如何に理論容量が大きくとも実用化は困難である。このため、SiO負極の初期効率を高める工夫が様々
15 々に講じられており、その一つが特許第2997741号公報に記載された、予めリチウムをSiOへ含有させる方法である。ちなみに、望ましい初期効率は75%以上である。

SiO負極は、炭素負極と同様、SiOの微粉末を結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧
20 する粉末混練塗布乾燥法により作製される。予めリチウムをSiOへ含有させた負極の場合も、同様の粉末混練塗布乾燥法を用いて集電板の表面に粉末を積層することにより作製される。

このようにして作製されるリチウム含有のSiO負極は、リチウム二次電池の初期効率を高めるのに有効である。しかし、SiOへ予めリチウムを含有させる方法は、その含有によって初期充電容量を低下させる
25 ことになり、SiOの優れた特性である理論容量の高さを実質的に阻害

することになる。このようなことから、S i O負極の初期充電容量を低減させずに初期効率を高める対策が待たれている。

これに加えて、リチウム二次電池は更なる小型化が要求されているが、粉末混練塗布乾燥法によって作製されるS i O負極では、S i O層が
5 低密度の多孔質体となるため、リチウムの有無に関係なく小型化が難しいという問題もある。

本発明の第1の目的は、S i Oを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善することにある。

10 本発明の第2の目的は、S i Oを用いた負極の小型化を図ることにある。

本発明の第3の目的は、初期効率の改善と合わせて、サイクル特性の改善を図ることにある。

15 発明の開示

上記目的を達成するために、本発明者はこれまでとは発想を変えて、集電体の表面に真空蒸着によりS i Oの緻密層を形成することを企画した。その結果、粉末混練塗布乾燥法で形成された従来のS i O層と比べて単位体積当たりの容量が増加するだけでなく、そのS i O層で問題になっていた初期効率の低さが、初期充電容量の低下を伴うことなく飛躍的に改善されることが判明した。また、真空蒸着のなかではイオンプレーティング法によって形成された薄膜が特に高性能であること、スパッタリング膜でも真空蒸着膜に類似した効果が得られること、及び真空蒸着に使用する成膜用材料としてはS i Oの析出体又はその析出体から製造した焼結体、とりわけ後述する特殊焼結体が好適であることが判明した。
20
25

S i Oの粉末混練塗布乾燥層で初期充電容量が低下し、真空蒸着層及びスパッタリング層でこれが低下しない理由は、次のように考えられる。

5 S i O粉末は例えば次のようにして製造される。まずS i 粉末とS i O₂ 粉末の混合物を真空中で加熱することにより、S i Oガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させてS i O析出体を得る。この製法で得られるS i O析出体のS i に対するOのモル比はほぼ1となる。このS i O析出体を粉砕してS i O粉末を得るのであるが、粉末にすると表面積が増大するために、粉砕時及び粉末の使用時などに大気中の酸素により酸化され、S i O成形体のS i に対するOのモル比は1を超えてしま
10 まう。加えて、S i O粉末を粉末混練塗布乾燥法で積層する際にもS i O粉末の表面積の大きさ故に酸化が進んでしまう。こうしてS i Oの粉末混練塗布乾燥層ではS i に対するOのモル比が高くなる。そして、粉末混練塗布乾燥層のS i O粉末のS i に対するOのモル比が高いと、初
15 期充電時に吸蔵されたりチウムイオンが放電時に放出されにくくなり、初期効率が低下することになる。

これに対して、真空蒸着法やスパッタリング法では、成膜を真空中で行うために酸素モル比の増加が抑制され、結果、初期効率の低下が抑えられる。加えて、真空蒸着法やスパッタリング法で形成される薄膜は緻
20 密である。一方、粉末混練塗布乾燥層は粉末が押し固められただけの粉末集合体に過ぎず、S i Oの充填率が低い。初期充電容量は負極活物質層の単位体積あたりの充電量であるため、緻密な薄膜の方が初期充電容量が高くなり、2サイクル目以降も充電容量が高くなる。

また、イオンプレーティング法によって形成された薄膜が特に高性能
25 になる理由については、S i に対するOのモル比が1 : 1のS i Oを使用する場合でも、そのS i O中の酸素が低下する傾向が見られることが

影響していると考えられる。即ち、 SiO 中の酸素はリチウムイオンとの結合性が強いために出来るだけ少ない方が望ましいところ、イオンプレーティング法を用いることにより、 SiO 膜の Si に対する O のモル比が最大で0.5程度まで低下するのである。ちなみにイオンプレーティング法で酸素モル比が低下する理由は現状では不明である。

また逆に、真空蒸着又はスパッタリングでの雰囲気中の酸素量を増やすことにより、 SiO 中の酸素モル比を高くすることも可能である。

真空蒸着では、蒸着源、即ち成膜用材料を真空中で抵抗加熱や誘導加熱、電子ビーム照射等により加熱して溶融させ、その蒸気を基体の表面に付着させる。ここにおける成膜用材料としては、例えば Si 粉末と SiO_2 粉末の混合焼結体が使用されている。また、前述した SiO 析出体やその析出体を粉碎して得た SiO の粉末や粒、塊などから製造した SiO 焼結体が使用されている。本発明者らによる調査の結果、集電体の表面に真空蒸着により SiO の緻密層を形成する際の成膜用材料としては、 Si と SiO_2 の混合焼結体より SiO 析出体又は SiO 焼結体が初期効率及び成膜レートの点から好ましく、そのなかでも特に、粉末粒径及び焼結雰囲気工夫を講じて製造した粉末焼結体が好ましいことが判明した。

即ち、珪素酸化物の真空蒸着に使用する成膜用材料に関しては、 SiO は蒸着に際して Si と SiO_2 の混合材料などより蒸発速度が高くなることが知られている。このため、 SiO の成膜用材料を用いれば薄膜の成膜速度を高めることができる。しかしながら、焼結により製造した SiO からなる成膜用材料の蒸発特性は、製造の際に使用する SiO 粉末の粒径、製造方法などの諸条件に依存し、焼結前の SiO に比べ、焼結後の成膜用材料の蒸発速度は低下し、 SiO からなる成膜用材料を用いたことによる薄膜の生産性向上は期待できない。

このような事情に鑑み、本発明者は焼結しても蒸発速度を高く維持することができるSiO₂焼結体及びその製造方法について検討した。その結果、以下の知見を得ることができた。

5 まず、SiO₂の蒸発速度が焼結前後で異なるのは、SiO₂の焼結の際に生成される組成に若干の変動が生じるためである。一方、SiO₂は、SiO₂に比べエネルギー的に安定な材料であり、SiO₂の蒸発速度はSiO₂の蒸発速度に比べて低い。したがって、SiO₂の成膜用材料を製造した場合でも、SiO₂が局部的に酸化してその一部がSiO₂に変化するために、蒸発速度の低下が起こることが推察される。

10 そして、SiO₂の酸化は空気中に放置したときの自然酸化や酸素雰囲気下での焼結の際に起こり得る。そこで、表面積が小さいSiO₂粉末を使用して自然酸化を防止し、更にこのようなSiO₂粉末を非酸化性雰囲気中で焼結すれば、SiO₂の酸化を極力抑制することができる。こうして製造したSiO₂の粉末焼結体は、蒸発速度が高く、熱重量測定を行った
15 ときの蒸発残渣が極めて少なくなる。また、リチウム二次電池における負極の薄膜をこれで蒸着形成すると、Siに対するOのモル比が低くなるため、リチウム二次電池における初期効率が向上する。

ところで、SiO₂焼結体は、SiO₂析出体を焼結する必要があるため、本質的に製造コストが増大する。このため、経済的な見地からは、比較
20 的安価なSiO₂析出体を使用したいという要望がある。しかし、SiO₂析出体はSiO₂焼結体と比べて、サイクル特性を劣化させる問題がある。

即ち、サイクル特性は、充電・放電を繰り返したときの放電量の減少特性を言い、初期効率、初期充填容量と並んで重要な電池因子である。
25 負極集電体の表面に負極活物質としてSiO₂膜を形成すると、初期効率は向上するものの、サイクル特性が低下し、充放電を繰り返すごとに放

電量が減少する傾向が強い。この傾向は、成膜用材料としてS i O焼結体を用いる場合よりもS i O析出体を用いる場合に顕著となるのである。このようなS i O析出体を使用したときのサイクル特性の低下に対して、本発明者は以下のような対策を見出した。

- 5 本発明者は、前述したようなりチウム二次電池用負極の開発とは別に、食品や医薬品などの包装用材料として使用される蒸着フィルム、特に、その蒸着に蒸着源として使用されるS i Oについての研究を行っている。その研究の過程で、本発明者はラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1．0％以下であるS i O析出体を蒸着源に使用すると、蒸着膜
10 形成時におけるスプラッシュ現象が抑制されることを知見し、提示した（国際公開03／025246号パンフレット）。

- 即ち、真空蒸着では、成膜用材料（蒸着源）を真空中で抵抗加熱や誘導加熱、電子ビーム照射等により加熱して熔融させ、その蒸気を基体の表面に付着させる。ここにおける成膜用材料としては、例えばS i 粉末
15 とS i O₂ 粉末の混合物を真空中で加熱することにより、S i Oガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させて得たS i O析出体が使用される。しかし、S i O析出体の場合、蒸着時にスプラッシュ現象が多発し、形成されたS i Oの蒸着膜にピンホールなどの欠陥が生じて、耐透過特性が低下するという問題があった。

- 20 本発明者はこの問題を解決するために、成膜用材料の物性に着目し、その物性とスプラッシュ現象の関連について種々検討を行った。その結果、成膜用材料自体の脆さがスプラッシュ現象に大きく影響していること、及びそのスプラッシュ現象が生じ難くなる当該材料の脆さの評価基準として、圧粉体の評価に使用されるラトラ試験での重量減少率（ラトラ率）が有効であることが明らかになった。
25

そして更に研究を続ける過程で、前述したリチウム二次電池用負極の

製造におけるS i O膜の形成に、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であるS i O析出体を使用すると、初期効率だけでなくサイクル特性も向上すること、即ち、S i O析出体を用いたときに固有の現象であるあるサイクル特性の低下が効果的に抑制されることが判明した。

5 S i O析出体は、S i O焼結体と比べて緻密性が低く、割れや欠けを生じやすい。このS i O析出体をリチウム二次電池用負極におけるS i O膜の形成に使用すると、充放電を繰り返すごとに放電量が減少する傾向が強い。この傾向は、S i O焼結体を用いた場合には余り見られない
10 ものである。ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であるS i O析出体を使用すると、このようなS i O析出体を用いたときに固有の現象であるあるサイクル特性の低下が効果的に抑制されるのである。

本発明者は又、S i O膜型負極においてサイクル特性が劣る原因の一つとして、負極集電体に対するS i O膜の密着性に注目した。即ち、S
15 i Oは充電時の膨張が比較的大きいため、充放電を繰り返すうちに集電体からS i O膜が剥離することがサイクル特性を悪化させる原因ではないかと考えた。そして、S i O膜の密着性を低下させる原因として、成膜前に集電体を実施される清浄化処理に注目し、種々の実験検討を行っ
20 た。その結果、以下の事実が判明した。

成膜を行う場合、一般に成膜前の基材に清浄化処理が行われる。具体的には、大気中で洗浄・乾燥などが行われる。本発明者は、このような清浄化処理が、S i O膜型負極の製造では不十分であるのではないかと考えて、基材である負極集電体を非大気雰囲気中で清浄化処理し、その
25 後も引続き大気雰囲気に曝すことなく、その基材表面に成膜を行った。その結果、密着性の向上が影響したか否かは定かでないものの、明らか

にサイクル特性が向上することが確認された。

本発明はかかる知見に基づいて開発されたものであり、下記のリチウム二次電池用負極、リチウム二次電池、成膜用材料及びリチウム二次電池の製造方法を要旨とする。

- 5 (1-1) 真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有するリチウム二次電池用負極。

(1-2) 集電体の表面に負極活物質として珪素酸化物膜を形成した SiO 膜型負極であって、サイクル特性として、10 回目の放電における容量維持率が 98% 以上であるリチウム二次電池用負極。

- 10 (2) それらの負極を用いるリチウム二次電池。

(3) リチウム二次電池用負極における珪素酸化物の薄膜を真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成する際に使用される成膜用材料であり、SiO の析出体又はその析出体から製造された焼結体からなる成膜用材料。

- 15 (3-1) 特にその焼結体であって、加熱温度が 1300℃、圧力が 10 Pa 以下の真空雰囲気下で焼結体試料の熱重量測定を行ったときの蒸発残渣が測定前における試料の質量の 4% 以下である成膜用材料。

(3-2) 焼結体のなかの粉末焼結体であって、その粉末の平均粒径が 250 μm 以上である成膜用材料。

- 20 (3-3) 特に SiO の析出体であって、ラトラ試験での重量減少率 (ラトラ値) が 1.0% 以下である成膜用材料。この SiO 析出体を SiO 膜の形成に用いることにより (1-2) のリチウム二次電池用負極の製造が可能である。

- 25 (4-1) 集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成するリチウム二次電池用負極の製造方法。

(4-2) 負極集電体の表面に負極活物質として珪素酸化物膜を形成す

る際に、真空中又は不活性雰囲気中で集電体表面を清浄化処理し、その後、集電体表面を大気雰囲気に曝すことなく該表面に珪素酸化物の成膜を行うリチウム二次電池用負極の製造方法。

5 (1-1) のリチウム二次電池用負極に関し、負極活物質層を形成する珪素酸化物における Si に対する O のモル比は 0.5 ~ 1.2 が好ましく、0.5 以上 1 未満が特に好ましい。即ち、本発明では、負極活物質層を形成する珪素酸化物における Si に対する O のモル比を、粉末混練塗布乾燥層の場合よりも下げることができる。具体的には 1 未満に下げることができるし、これを意図的に上げることもできる。

10 このモル比は、粉末混練塗布乾燥層より十分に低い 0.5 ~ 1.2 が好ましく、0.5 以上 1 未満が特に好ましい。換言すれば、珪素酸化物としては SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.2$) が好ましく、 SiO_x ($0.5 \leq x < 1$) が特に好ましい。即ち、負極でリチウムイオンが酸素と結合する現象を抑制する観点から、このモル比は 1.2 以下が好ましく、
15 1 未満が特に好ましい。一方、これが 0.5 未満の場合はリチウムイオン吸蔵時の体積膨脹が顕著になり、負極活物質層が破壊するおそれがある。

(3-3) の成膜用材料、及び (1-2) のリチウム二次電池用負極に関し、ラトラ試験とは、日本粉末冶金工業会 (JPM A) の「金属圧
20 粉体のラトラ試験法 JPM A 標準 4-69」である。この試験法は、本来、加圧成形した金属圧粉体の耐摩耗性及び先端安定性を評価するための試験法である。本発明ではこれを SiO 析出体の物性評価に用いる。具体的には、ラトラ試験に用いるのと同じ寸法・形状の試験片を機械加工等によって SiO 析出体から採取し、その試験片をラトラ試験と同じ
25 方法で試験に供して、試験前後の重量減少率 (ラトラ値) を求める。本来の試験では金属粉末の圧縮性や成形性が評価されるが、本発明では S

i O析出体の緻密さ、均一性などが評価される。

このラトラ値が1.0%以下の緻密で均一なSiO析出体をSiO膜の形成に使用することにより、初期効率だけでなくサイクル特性も向上する。具体的には、10回目の放電における容量維持率が98%以上に向
5 上する。一般のSiO析出体を用いた場合、この容量維持率は90%以下と低い。ラトラ値の低減がサイクル特性の向上に影響する理由は定かではないが、現状では次のように推察される。

リチウム二次電池では、陽極集電体、陽極活物質層、電解質、セパレータ、負極活物質層、負極集電体により積層構造が構成される。負極活
10 物質層に局所的に不均一な部分或いは凹凸などがあると、その部分から積層構造の破壊が進み、これがサイクル特性の低下につながることを考えられる。そのため、負極活物質層を均質化することがサイクル特性の向上に有効と考えられる。そして、均質な負極活物質層を形成するため
15 には、成膜用材料であるSiO析出体が緻密で均一であることが必要である。これが、ラトラ値の小さいSiO析出体がサイクル特性の向上に有効な理由と考えられる。

(4-2)のリチウム二次電池用負極の製造方法に関し、真空中又は
20 不活性雰囲気中での清浄化処理としては、例えば真空チャンバー内での直流マグネトロン放電による表面処理ボンバードを挙げることができる。

成膜方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法を挙げることができ、真空蒸着法のなかのイオンプレーティング法が特に好ましい。清浄
25 化処理を真空中で行った場合、引続き成膜も真空中で行うというように同じ雰囲気で行うのが合理的であるが、清浄化処理を不活性雰囲気中で実施し、成膜を真空中で行うというように、異なる雰囲気
で両工程を実施することも可能である。要は、集電体の清浄化処理から

成膜工程にかけてを真空中又は不活性雰囲気中で実施し、この間、集電体の表面を大気雰囲気に曝さなければよいわけである。

成膜用材料としては、S i O析出体又はS i O焼結体を用いることができるが、緻密で硬いS i O焼結体を用いる方がサイクル特性は良好となる。一方、製造コストはS i O析出体の方が安い。安価なS i O析出体を用いても良好なサイクル特性を確保できるところに（４－２）の製造方法の重大な価値の一つがある。

珪素酸化物の薄膜の厚さは0.1～50 μ mが好ましい。0.1 μ m未満の場合は、単位体積当たりの容量は増加するものの、単位面積当たりの容量が低くなる。一方、この薄膜は絶縁膜であるため、50 μ mを超えるような場合は、薄膜から集電体への集電効率の低下が問題になる場合がある。特に好ましい膜厚は0.1～20 μ mである。

真空蒸着のなかではイオンプレーティング法が好ましい。その理由は前述したとおりである。

集電体としては金属薄板が好適である。その金属としてはC u、A lなどを用いることができる。板厚は1～50 μ mが好ましい。これが薄すぎると製造が難しくなり、機械的強度の低下も問題になる。一方、厚すぎる場合は負極の小型化が阻害される。

正極は、集電体の表面に正極活物質層を形成した構造である。正極活物質としては、L i C o O₂、L i N i O₂、L i M n₂ O₄などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物が主に使用される。正極の作製法としては、酸化物の微粉末を結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法が一般的であるが、負極と同様の成膜により形成することもできる。

電解液としては、例えばエチレンカーボネートを含む非水電解質などを使用することができる。

5 なお（３）の成膜用材料に関し、その成膜用材料は真空蒸着に特に有効であるが、スパッタリングに使用しても効果がある。その成膜用材料のうち、一酸化珪素の焼結体の嵩密度は特に限定しないが、スプラッシュの効果的な抑制及びハンドリング時の割れ欠け防止の面から８０％以上が好ましく、９５％以上が更に好ましい。

図面の簡単な説明

10 図１は本発明の実施形態を示すリチウム二次電池の縦断面図である。図２は熱重量測定に用いる熱重量測定器の構成を示す断面図である。図３は熱重量測定を行なった場合の測定試料の質量変化を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

15 （第１実施形態）

20 本実施形態のリチウム二次電池は、図１に示すように所謂ボタン電池であり、正極面を形成する円形の偏平なケース１０を備えている。ケース１０は金属からなり、その内部には、円盤状の正極２０及び負極３０が下から順に重ねられて収容されている。正極２０は、円形の金属薄板からなる集電体２１と、その表面に形成された正極活物質層２２とからなる。同様に、負極３０は円形の金属薄板からなる集電体３１と、その表面に形成された負極活物質層３２とからなる。そして両極は、それぞれの活物質層を対向させ、対向面間にセパレータ４０を挟んだ状態で積層されて、ケース１０内に収容されている。

25 ケース１０内には又、正極２０及び負極３０と共に電解液が収容されている。そして、シール部材５０を介してケース１０の開口部をカバー

60で密閉することにより、収容物がケース10内に封入されている。カバー60は負極面を形成する部材を兼ねており、負極30の集電体31に接触している。正極面を形成する部材を兼ねるケース10は、正極20の集電体21と接触している。

- 5 本実施形態のリチウム二次電池において注目すべき点は、負極30における負極活物質層32が、集電体31上にSiOを原材料として真空蒸着又はスパッタリング、好ましくは真空蒸着の一種であるイオンプレーティングにより形成した珪素酸化物の緻密な薄膜からなる点である。その珪素酸化物は、出発材をSiOとしているにもかかわらず、雰囲気中の酸素濃度のコントロールにより SiO_n ($0.5 \leq n < 1.2$)とすることが可能である。また薄膜の厚みは $0.1 \sim 50 \mu m$ が適当である。
- 10

- 一方、正極20における正極活物質層22は、従来どおり、 $LiCoO_2$ などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物の粉末を、結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板21の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により形成されている。
- 15

本実施形態のリチウム二次電池における特徴は、以下のとおりである。

- 第1に、負極活物質層32が珪素酸化物からなるため、炭素粉末層と比べて理論容量が格段に大きい。第2に、その珪素酸化物が真空蒸着又はスパッタリングにて形成された薄膜であり、Siに対するOのモル比が低い上に緻密であるため、初期充電容量を低減させずに初期効率を高くできる。第3に、薄膜の単位体積当たりの容量が大きいため、小型化が容易となる。
- 20

- 25 また、二次電池負極30における負極活物質層32を形成するための成膜用材料については、以下のとおりである。

この成膜用材料として適するのは、前述したとおり、SiO₂の析出体又はその析出体から製造された焼結体であり、特に、加熱温度が1300℃、圧力が10Pa以下の真空雰囲気下で焼結体試料の熱重量測定を行ったときの蒸発残渣が測定前における試料の質量の4%以下である焼結体である。

焼結体の熱重量測定には、図2の熱重量測定器を用いる。具体的には、天秤1の一方に吊り下げられたルツボ2に測定試料3を装入する。これに対し、天秤1のもう一方に測定試料3と釣り合う質量を有する分銅4を配置する。熱重量測定器には、加熱炉5、ガス導入口6、ガス排気口7などが備えられており、これらにより、測定試料3の温度および雰囲気の調節が行われる。

測定試料3の蒸発により測定試料3の質量が減少した場合、均一な磁場内に設置されたフィードバックコイルに電流を流して電磁力を発生させ、分銅4との釣り合いを維持させる。このとき、電磁力と電流値は正比例の関係にあるので、電流値から測定試料3の質量変化を測定することができる。

測定試料3の温度を1300℃にし、雰囲気を10Pa以下の真空雰囲気として熱重量測定を行う。このとき、熱重量測定に際し、測定試料3の温度の微変動は避けられないが、温度の微変動が 1300 ± 50 ℃の範囲内であれば許容される。この条件で熱重量測定を行うと、焼結体の質量は一酸化珪素の蒸発に伴い減少する。このときの試料質量の変化を、測定前の測定試料の質量を100%とし、測定時間の経過に伴う蒸発残渣量の変化にて示したのが図3である。同図に示す測定では、測定試料の温度を室温から1300℃まで上昇させた。

図3に示すように、測定試料をルツボに装入し、温度を上昇させると、測定試料は蒸発を始め、一定の時間が経過すると、測定試料の質量が

実質的に変化せず、恒量残渣とし把握できる。好ましい成膜用材料は、このときの焼結体の蒸発残渣の質量、即ち恒量残渣の質量が測定前の質量の4%以下となるSiO₂の焼結体である。

5 この条件を満足すれば、SiO₂の蒸発速度は高く、蒸発による蒸着による酸化珪素薄膜の生産性を向上させることができる。また、その薄膜はSiに対するOのモル比が低くなり、初期充電容量を低減させずに初期効率を高くすることができる。

10 このようなSiO₂の焼結体は、粒径が250 μm以上のSiO₂粉末をプレス成形後、又はプレス成形しながら、非酸化性雰囲気中で焼結することにより製造できる。

15 この粉末焼結体の原材料として、平均粒径が250 μm以上のSiO₂粉末を使用するのは、粒径が250 μm未満のSiO₂粉末では、SiO₂粉末の表面積が大きく、自然酸化による粒子表面に二酸化珪素が形成されるため、焼結体にこの二酸化珪素が反映され、蒸発速度の低下、初期効率の低下が生じるからである。この粒径の上限については2000 μm以下が好ましい。2000 μm超の場合にはプレス成形性、焼結性の低下が生じる。

20 上記SiO₂粉末の粒径は、平均250 μm以上であれば同程度に揃える必要はない。例えば250 μm以上の様々な粒径のSiO₂粒子を混合して焼結することより、焼結体の密度を高くすることができる。焼結体の密度が約95%以下であれば、光学顕微鏡による断面観察により焼結体におけるSiO₂粉末の粒径を調査でき、焼結体の原材料として平均粒径が250 μm以上のSiO₂粉末を使用したか否かを確認できる。

25 このようなSiO₂粉末は、任意の形状にプレス成形後、又はプレス成形しながら、非酸化性雰囲気中で焼結する。プレス成形後に焼結を行う場合、プレスにより所望の形状に成形できればプレス成形の方法は特に

問わない。S i O粒子同士の接合性が悪い場合は、S i O粉末に少量の水を添加し、プレス成形後、脱水処理により水を除去するなどしてもよい。1 c m² あたり3 0 0～1 5 0 0 k g程度の荷重を付加することで、S i O粉末は任意の形状に成形可能となる。

- 5 一方、プレス成形しながら焼結を行う場合は、S i O粉末が昇温するため、1 c m² あたり1 0 0～3 0 0 k g程度の荷重を付加すれば十分である。

焼結は非酸化性雰囲気下で行うことが望ましい。非酸化性雰囲気とは、酸素を含有しない雰囲気であり、例えば真空雰囲気又はアルゴンガスなどの不活性雰囲気である。特に、真空雰囲気下で焼結を行った場合は、S i Oの焼結体の蒸発速度は、焼結前のS i O粉末の蒸発速度と変わらないため、焼結は真空雰囲気下で行うことが好ましい。酸素を含有する雰囲気下で焼結を行った場合は、S i O粉末が結合し、蒸発速度が低下する。

- 15 焼結の温度については、S i O粒子同士が結合し、その形状を維持できれば、特に問わない。1 2 0 0～1 3 5 0℃で1時間以上の焼結で十分である。

第1実施形態に関し、本発明の実施例を示し、従来例と比較することにより、本発明の効果を明らかにする。

- 20 図1に示すりチウム二次電池（サイズ直径1 5 m m、厚さ3 m m）を作製する際に、負極の構成を下記のとおり様々に変更した。

実施例として、厚みが1 0 μ mの銅箔からなる集電体の表面に、負極活物質層として、イオンプレーティング法、通常の蒸着法（抵抗加熱）、スパッタリング法及び粉末混練塗布乾燥法により珪素酸化物の薄膜を形成した。イオンプレーティング法では、S i O粉末焼結体（タブレット）を成膜用材料（蒸発源）とし、E Bガンを加熱源として所定の真空

25

雰囲気中〔 10^{-3}Pa (10^{-5}torr)〕で珪素酸化物の薄膜を形成した。

成膜用材料としては、前記SiO粉末焼結体の他に、前述したSiO析出体、即ちSi粉末とSiO₂粉末の混合物を真空中で加熱することにより、SiOガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させて得たSiO析出体の破砕塊、Si粉末とSiO₂粉末の混合焼結体、及びシリコン塊を使用した。

また、前記SiO粉末焼結体としては、粉末の平均粒径が $250\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ の3種類を使用した。それぞれの製造方法については、 $250\mu\text{m}$ のものは荷重 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス加圧しながら焼結（真空中 $1200^\circ\text{C}\times 1.5$ 時間）を行い、 $1000\mu\text{m}$ のものは荷重 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス加圧しながら焼結（真空中で $1200^\circ\text{C}\times 1.5$ 時間）を行い、 $10\mu\text{m}$ のものは荷重 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ でプレス加圧しながら焼結（真空中で $1200^\circ\text{C}\times 1.5$ 時間）を行った。

加熱温度が 1300°C 、圧力が 10Pa 以下の真空雰囲気下で焼結体試料の熱重量測定を行ったときの蒸発残渣率は、それぞれ4%、3%、8%である。熱重量測定には図2の測定器を用いた。加熱温度 1300°C は、測定試料から約1mm離れた距離における温度を熱電対8で測定した温度であり、実質的に測定試料はこの温度に加熱されている考えられる。熱重量測定によって得られたデータを整理し、実質的に測定試料の質量変化がなかったときの質量を蒸発残渣の質量として、測定前の質量に対する比率（蒸発残渣率）を計算した（図3参照）。

なお、図3に示した2種類の試料は、上述した3種類のSiO粉末焼結体のうちの2種類であり、具体的には、粉末の平均粒径が $250\mu\text{m}$ のSiO粉末焼結体（実線：実施例3）と、粉末の平均粒径が $10\mu\text{m}$

のSiO₂粉末焼結体（点線：実施例10）である。前者の蒸発残渣率は4％であるが、後者の蒸発残渣率は8％である。

作製された各種の負極を正極と組み合わせ、電解液と共にケース内に封入してリチウム二次電池を完成させた。完成した各種電池の初期充電容量、初期放電容量及び初期効率を測定した。なお、正極にはLiCoO₂の微粉末を用い、電解液にはエチレンカーボネートを含有する非水電解質を用いた。

初期充電容量、並びに初期充電容量と初期放電容量とから算出した初期効率を表1に示す。初期充電容量は単位体積当たりの電流量で評価し、実施例3におけるデータを1としたときの比率で表している。

表 1

| | 成膜用材料 | 平均粒径 (μm) | 負極形成法 | 薄膜厚さ (μm) | 酸 素 モル比 | 初期 効率 (%) | 初 期 充 電 容 量 | 成膜の速さ |
|-------|----------------------|---------------------------|-----------|---------------------------|------------|-----------------|-------------------|-----------|
| 実施例1 | SiO ₂ 焼結体 | 250 | イオンレーティング | 0.05 | 0.5 | 84 | 1 | |
| 実施例2 | " | " | " | 0.1 | 0.5 | 85 | 1 | |
| 実施例3 | " | " | " | 1 | 0.5 | 85 | 1 | |
| 実施例4 | " | " | " | 20 | 0.5 | 83 | 1 | |
| 実施例5 | " | " | " | 50 | 0.5 | 78 | 0.9 | |
| 実施例6 | " | " | "(*1) | 1 | 0.9 | 81 | 1 | |
| 実施例7 | " | " | 真空蒸着 | 1 | 1.2 | 75 | 1 | 抵抗加熱は遅い |
| 実施例8 | " | " | スパッタリング | 1 | 1.0 | 80 | 1 | 極めて遅い |
| 従来例1 | — | — | 混練塗布乾燥 | 200 | 1.4 | 46 | 0.6 | |
| 従来例2 | — | — | "(*2) | 200 | 1.4 | 84 | 0.5 | |
| 実施例9 | SiO ₂ 焼結体 | 1000 | イオンレーティング | 1 | 0.5 | 85 | 1 | |
| 実施例10 | " | 10 | " | 1 | 0.9 | 80 | 1 | |
| 実施例11 | SiO ₂ 析出体 | — | " | 1 | 0.5 | 85 | 1 | 焼結体より遅い |
| 実施例12 | 混合焼結体 | — | " | 1 | 0.5 | 83 | 0.9 | 実施例11より遅い |
| 実施例13 | Si塊 | — | " | 1 | 0.5 | 83 | 0.9 | 実施例12より遅い |

*1：雰囲気中に酸素を添加して薄膜の酸素量を増加させる
*2：SiO₂多孔質層に予めリチウムを含有させる方法

実施例 1～8 では、成膜用材料として、粉末の平均粒径が $250\text{ }\mu\text{m}$ である SiO 粉末焼結体（真空焼結品）を用い、成膜方法を種々変更した。

5 成膜方法は、実施例 1～5 ではイオンプレーティング法を用いた。薄膜の厚みは $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、 $50\text{ }\mu\text{m}$ の 5 種類とした。いずれの薄膜においても珪素酸化物中の Si に対する O のモル比は 0.5 になった。

実施例 6 では、薄膜が $1\text{ }\mu\text{m}$ の場合に成膜雰囲気中に酸素を添加して珪素酸化物中の Si に対する O のモル比を意図的に増大させた。

10 実施例 7 及び実施例 8 では、前記集電体の表面に、通常の真空蒸着（抵抗加熱）及びスパッタリングにより、珪素酸化物からなる厚みが $1\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜を形成した。

これらに対し、従来例 1 では、SiO の微粉末を粉末混練塗布乾燥法により前記集電体の表面に積層して、厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を形成した。従来例 2 では、予めリチウムを SiO へ含有させた厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ の負極活物質層を、粉末混練塗布乾燥法により前記集電体の表面に形成した。

負極活物質として SiO を用い、粉末混練塗布乾燥法により層形成した場合は、層中の Si に対する O のモル比は 1.4 に増加している。初期充電容量に対して初期放電容量が小さいために、初期効率は 46% と低い（従来例 1）。予めリチウムを SiO へ含有させることにより、初期効率は 84% と上がるが、これはもっぱら初期充電容量が減少したためであり、SiO の優れた理論容量が阻害される結果になった（従来例 2）。

25 粉末混練塗布乾燥法に代えて、負極活物質である SiO をイオンプレーティング法で成膜した。薄膜中の Si に対する O のモル比は 0.5 に

低下した。初期充電容量が大きいまま、初期効率が改善された（実施例 1～5）。ただし、膜厚が厚い実施例 5 では、初期充電容量及び初期効率が若干低下した。薄膜中の Si に対する O のモル比が 0.99 に増大した実施例 6 では、初期効率は多少低下するものの、依然高いレベルで
5 あり、初期充電容量も大きい。

通常の真空蒸着及びスパッタリングで薄膜を形成した実施例 7 及び 8 では、薄膜中の Si に対する O のモル比は 1 を超える。イオンプレーティングに比べると初期効率は若干低下するものの依然高いレベルであり、初期充電容量も高レベルである。成膜レートはイオンプレーティング
10 法と比べて通常の真空蒸着で低く、スパッタリングで更に低くなる。

他方、実施例 9～13 では、成膜方法としてイオンプレーティング法を用い、成膜用材料を種々変更した。膜厚は 1 μm とした。

成膜用材料は、実施例 9 では、粉末の平均粒径が 1000 μm の SiO 粉末焼結体（真空焼結品）とした。実施例 10 では、粉末の平均粒径
15 が 10 μm の SiO 粉末焼結体（真空焼結品）を用いた。蒸発残渣率は、それぞれ 3%、8% である。膜厚が同じ 1 μm の実施例 3 と比較して、実施例 9 では電池性能に関しての効果は飽和しており、実施例 10 では薄膜中の Si に対する O のモル比は若干低下する。したがって、SiO 粉末焼結体における粉末の平均粒径としては 250 μm 以上が好まし
20 い。

実施例 11 では、SiO 析出体の破碎塊（平均粒径 5 cm 程度）を用いた。膜厚が同じ 1 μm の実施例 3 と比較して、析出体であっても粉末焼結体と同等の初期効率及び初期充電容量が得られる。一方、焼結体では成膜中のスプラッシュが析出体より少ないために、成膜レート（蒸発
25 速度）を更に上げることができる。このため、生産性の面からは焼結体の方が好ましい。また、焼結体の方が成膜装置への原料の連続供給がし

やすい利点もある。SiO₂焼結体の成膜中のスプラッシュが少ない理由としては、成膜用材料であるSiO₂がSiO₂析出体よりも強固に結合していることが考えられる。

5 実施例12では、Si粉末とSiO₂粉末の混合焼結体を用いた。この成膜用材料でも電池性能に関する効果は得られるが、成膜レートはかなり遅い。SiO₂析出体やSiO₂焼結体では、加熱温度をSiO₂の昇華温度に上げるだけで成膜が可能であるが、Si粉末とSiO₂粉末の混合焼結体では、まず焼結体内のSiとSiO₂の接触部分で互いを反応させてSiO₂を発生させる必要がある。このため、混合焼結体は、SiO₂析出体やSiO₂焼結体よりもSiO₂発生速度が遅い。大きな熱量を与えれば発生速度は上がるが、そうすると成膜時のスプラッシュが増加するため、結局は成膜レートを小さくせざるを得ないという制約があるのである。

15 実施例13では、キャスト法により製造したシリコンインゴットから切り出したシリコン塊を材料として、酸化性雰囲気下で成膜を行う。電池性能については実施例12の混合焼結体の場合と同等のものが得られる。酸化性雰囲気は、酸素ガスを導入することにより形成した。この場合、Si原子を材料表面から放散させる必要があるため、混合焼結体よりもスプラッシュが発生しやすい。このため、成膜レートは更に小さい。

20 (第2実施形態)

本実施形態のリチウム二次電池において注目すべき点は、負極30における負極活物質層32が、SiO₂析出体を成膜用材料として真空蒸着又はスパッタリング、好ましくは真空蒸着の一種であるイオンプレーティングにより集電体31上に形成したSiO₂の緻密な薄膜からなる点である。より具体的には、負極30における負極活物質層32は、SiO₂

析出体として、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下のものを用いた薄膜である。薄膜の厚みは0.1～50 μ mが適当である。

一方、正極20における正極活物質層22は、従来どおり、LiCoO₂などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物の粉末を、結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板21の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により形成されている。他の構成は第1実施形態の場合と同じである。

本実施形態のリチウム二次電池における特徴は、以下のとおりである。

第1に、負極活物質層32がSiOからなるため、炭素粉末層と比べて理論容量が格段に大きい。第2に、そのSiOが真空蒸着又はスパッタリングにて形成された薄膜であるため、初期充電容量を低減させずに初期効率を高くできる。第3に、薄膜の単位体積当たりの容量が大きい

ため、小型化が容易となる。第4に、成膜用材料として、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下のSiO析出体を用いたため、サイクル特性に優れる。具体的には、粉末混練塗布乾燥法により形成されたSiO層よりサイクル特性が良好で、SiO焼結体を用いて形成した薄膜と同等である。

第2実施形態に関し、本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の効果を明らかにする。

成膜用材料としてSiO析出体を製造した。具体的には、Si粉末とSiO₂粉末の混合物を真空中で加熱することにより、SiOガスを発生させ、これを低温の析出部で析出させることにより、SiO析出体を製造した。その際、製造条件、析出部構造等の析出条件を変更することにより、SiO析出体の物性を変えた（国際公開03/025246号

パンフレット参照)。

製造された各種のSiO析出体に対してラトラ試験を実施し、ラトラ値を調べた。また、製造された各種のSiO析出体を成膜用材料に用いて、厚みが10 μ mの銅箔からなる集電体の表面に、負極活物質層として、イオンプレーティング法によりSiO膜を形成した。イオンプレーティング法では、EBガンを加熱源として所定の真空雰囲気中〔10⁻³ Pa (10⁻⁵ torr)〕でSiO膜(膜厚5 μ m)を形成した。

こうして製造された各種の負極を正極と組み合わせ、電解液と共にケース内に封入してリチウム二次電池(サイズ直径15 mm、厚さ3 mm)を完成させた。完成した各種電池のサイクル特性を測定した。サイクル特性は、1回目の放電量に対する10回目の放電量の比率(容量維持率)で評価した。なお、正極にはLiCoO₂の微粉末を用い、電解液にはエチレンカーボネートを含む非水電解質を用いた。

測定された容量維持率とラトラ値との関係を表2に示す。表2から分かるように、成膜用材料であるSiO析出体のラトラ値が小さくなるほど容量維持率が増大し、1.0%以下のラトラ値で98%以上の容量維持率が確保される。

表 2

| | ラトラ値 (%) | 容量維持率 (%) |
|-------|-------------|--------------|
| 実施例 1 | 0.5 | 98.8 |
| 実施例 2 | 0.8 | 98.5 |
| 実施例 3 | 1.0 | 98.0 |
| 比較例 1 | 1.2 | 92.7 |
| 比較例 2 | 1.4 | 83.6 |

また、初期効率は、粉末混練塗布乾燥法により形成されたS i O層の場合は50%以下である。予めリチウムをS i Oへ含有させることにより、初期効率は80%以上に上がるが、これはもっぱら初期充電容量が減少したためであり、S i Oの優れた理論容量が阻害されることになる。
5 。S i O析出体による膜形成の場合は、初期充電容量が大きいまま初期効率が80%以上に改善される。

(第3実施形態)

本実施形態リチウム二次電池において注目すべき点は、負極30における負極活物質層32が、S i O析出体を成膜用材料として真空蒸着又はスパッタリング、好ましくは真空蒸着の一種であるイオンプレーティングにより集電体31上に形成したS i Oの緻密な薄膜からなる点である。
10

より具体的には、集電体31上にS i O膜を形成する際に、真空チャンバー内での直流マグネトロン放電による表面処理ボンバードにより集電体31の表面を清浄化処理すると共に、引続きその真空チャンバー内で大気雰囲気曝露することなくイオンプレーティング法などにより集電体31の表面にS i O膜を形成する。S i O膜の厚みは0.1~50 μ mが適当である。
15

一方、正極20における正極活物質層22は、従来どおり、L i C o O₂などのリチウムを含有する遷移金属の酸化物の粉末を、結着剤溶液と混合してスラリー化し、そのスラリーを集電板21の表面に塗布し乾燥後、加圧する粉末混練塗布乾燥法により形成されている。他の構成は第1実施形態及び第2実施形態の場合と同じである。
20

本実施形態のリチウム二次電池における特徴は、以下のとおりである。
25

第1に、負極活物質層32がS i Oからなるため、炭素粉末層と比べ

て理論容量が格段に大きい。第2に、そのSiOが真空蒸着又はスパッタリングにて形成された薄膜であるため、初期充電容量を低減させずに初期効率を高くできる。第3に、薄膜の単位体積当たりの容量が大きい
5 31の表面を真空中で清浄化処理し、引続き真空中で大気雰囲気
に曝すことなく成膜を行うことにより、成膜用材料としてSiO析出体を用いる場合にも、優れたサイクル特性が得られる。

第3実施形態に関し、本発明の実施例を示し、比較例と対比することにより、本発明の効果を明らかにする。

10 SiO析出体を成膜用材料に用いて、厚みが10 μ mの銅箔からなる集電体の表面に、負極活物質層として、イオンプレーティング法によりSiO膜を形成した。イオンプレーティング法では、EBガンを加熱源として所定の真空雰囲気中〔10⁻³Pa (10⁻⁵torr)〕でSiO膜（膜厚5 μ m）を形成した。

15 その際、比較例として、集電体の表面を大気中で洗浄して乾燥させた後、真空チャンバー内で成膜を行った。また、本発明の実施例として、真空チャンバー内でのボンバード処理により集電体の表面を清浄化した後、引続きその真空チャンバー内で成膜を行った。

製造された2種類の負極を正極と組み合わせ、電解液と共にケース内に封入してリチウム二次電池（サイズ直径15mm、厚さ3mm）を完成させた。完成した各種電池のサイクル特性を測定した。サイクル特性は、1回目の放電量に対する10回目の放電量の比率（容量維持率）で評価した。なお、正極にはLiCoO₂の微粉末を用い、電解液にはエチレンカーボネートを含む非水電解質を用いた。

25 サイクル特性は、比較例では85%あったが、本発明の実施例では98%に向上した。即ち、本発明の実施例では、集電体の清浄化処理から

成膜工程にかけて、集電体の表面を大気雰囲気から隔離することにより、S i O析出体を使用するにもかかわらず、98%という高いサイクル特性が得られた。

5 成膜用材料としてS i O焼結体を用いた場合は、比較例と同じ前処理を行ったときのサイクル特性は90%であった。実施例と同じ前処理を行うと、このサイクル特性は99%に向上した。これから分かるように本発明は成膜用材料としてS i O焼結体を用いる場合も有効である。

10 また、初期効率は、粉末混練塗布乾燥法により形成されたS i O層の場合は50%以下である。予めリチウムをS i Oへ含有させることにより、初期効率は80%以上に上がるが、これはもっぱら初期充電容量が減少したためであり、S i Oの優れた理論容量が阻害されることになる。S i O析出体及びS i O焼結体による膜形成の場合は、初期充電容量が大きいまま初期効率が80%以上に改善される。

15 なお、電池形式は第1実施形態～第3実施形態ではボタン電池を挙げたが、本発明では負極が薄くなるため積層により容易に容量増大が可能になる。このため、本発明は積層型電池に特に好適であり、積層型電池への適用により小型で大容量のものを安価に提供できる特徴がある。そして、積層型電池とする場合、正極活物質層、集電体、セパレータなどの部分についても、負極活物質層と同様に成膜による薄膜とすることが
20 可能である。

産業上の利用可能性

25 本発明のリチウム二次電池用負極は、真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有する構成により、S i Oを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改

善でき、リチウム二次電池の性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

本発明のリチウム二次電池用負極は又、集電体の表面に負極活物質として珪素酸化物膜を形成したS i O膜型負極であって、サイクル特性として10回目の放電における容量維持率が98%以上であることにより、初期効率及び初期充電容量が大きく、サイクル特性も良好である。

本発明のリチウム二次電池は、それらの負極の使用により、S i Oを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善でき、合わせてサイクル特性の改善も可能であり、電池性能の向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

本発明の成膜用材料は、S i Oの析出体又はその析出体から製造された焼結体からなるので、リチウム二次電池用負極における珪素酸化物の薄膜の形成に使用して、S i Oを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に改善でき、これによりリチウム二次電池の性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。また、蒸発速度が大きく、成膜レートを向上させることができる。

本発明の成膜用材料は又、S i O析出体であって、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であることにより、初期充電容量の低下を伴うことなく初期効率を改善でき、合わせてサイクル特性を改善できる。

本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は、集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成することにより、S i Oを負極に用いたリチウム二次電池に特徴的な初期充電容量の大きさを阻害することなく、その欠点である初期効率の低さを大幅に

改善できる優れた特性の負極を提供でき、これによりリチウム二次電池の性能向上及び小型化に大きな効果を発揮する。

本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は又、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が1.0%以下であるSiO析出体の使用により、初期充電容量の低下を伴うことなく初期効率を改善でき、合わせてサイクル特性を改善できる。

本発明のリチウム二次電池用負極の製造方法は又、負極集電体の表面に負極活物質として珪素酸化物膜を形成する際に、真空中又は不活性雰囲気中で集電体表面を清浄化処理し、その後、集電体表面を大気雰囲気中に曝すことなく該表面に珪素酸化物の成膜を行うことにより、成膜用材料としてSiO焼結体を用いる場合はもとより、SiO析出体を用いる場合にも良好なサイクル特性を確保できる。また、これらの成膜用材料の使用により、初期充電容量の低下を伴うことなく初期効率を改善できる。

15

20

25

請 求 の 範 囲

1. 真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成された珪素酸化物の薄膜を集電体の表面に有するリチウム二次電池用負極。
- 5 2. 前記珪素酸化物の薄膜の厚さが $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ である請求の範囲第1項に記載のリチウム二次電池用負極。
3. 前記真空蒸着はイオンプレーティング法である請求の範囲第1項に記載のリチウム二次電池用負極。
4. 前記珪素酸化物は SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.2$) である請求の範囲第1項に記載のリチウム二次電池用負極。
- 10 5. 前記珪素酸化物は SiO_x ($0.5 \leq x < 1.0$) である請求の範囲第4項に記載のリチウム二次電池用負極。
6. 集電体の表面に負極活物質として珪素酸化物の薄膜を形成した SiO 膜型負極であって、10回目の放電における容量維持率が98%以上であるリチウム二次電池用負極。
- 15 7. 請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載された負極を有するリチウム二次電池。
8. リチウム二次電池用負極における珪素酸化物の薄膜を真空蒸着若しくはスパッタリングにより形成する際に使用される成膜用材料であり、 SiO の析出体又はその析出体から製造された焼結体からなる成膜用材料。
- 20 9. 焼結体からなり、加熱温度が 1300°C 、圧力が 10Pa 以下の真空雰囲気下で焼結体試料の熱重量測定を行ったときの蒸発残渣が測定前における試料の質量の4%以下である請求の範囲第8項に記載の成膜用材料。
- 25 10. 粉末焼結体からなり、且つその粉末の平均粒径が $250 \mu\text{m}$ 以上

である請求の範囲第 8 項に記載の成膜用材料。

1 1. SiO₂の析出体からなり、ラトラ試験での重量減少率（ラトラ値）が 1. 0 %以下である請求の範囲第 8 項に記載の成膜用材料。

5 1 2. 集電体の表面に真空蒸着若しくはスパッタリングにより珪素酸化物の薄膜を形成するリチウム二次電池用負極の製造方法。

1 3. 前記真空蒸着の一種であるイオンプレーティング法を用いる請求の範囲第 1 2 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

10 1 4. 前記真空蒸着若しくはスパッタリングにおける成膜用材料として、請求項 8 ～ 1 1 のいずれかに記載の成膜用材料を用いる請求の範囲第 1 2 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

1 5. 負極集電体の表面に負極活物質として珪素酸化物の薄膜を形成する際に、真空中又は不活性雰囲気中で集電体表面を清浄化処理し、その後、集電体表面を大気雰囲気に曝すことなく該表面に珪素酸化物の成膜を行うことを特徴とするリチウム二次電池用負極の製造方法。

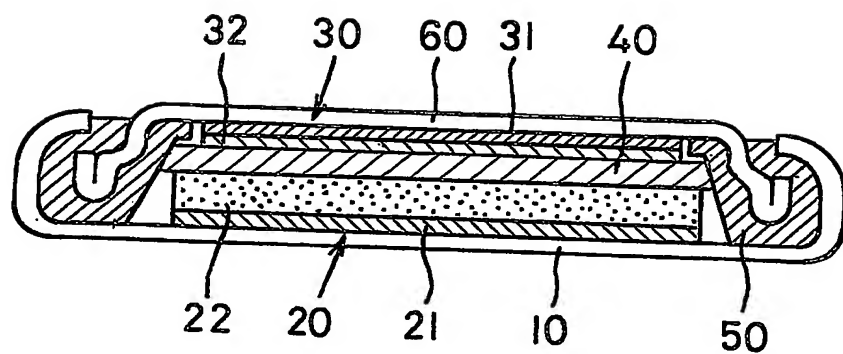
15 1 6. 珪素酸化物膜の形成法として真空蒸着法又はスパッタリング法を用いる請求の範囲第 1 5 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

1 7. 珪素酸化物膜を形成する際の成膜用材料として SiO₂析出体を用いる請求の範囲第 1 5 項に記載のリチウム二次電池用負極の製造方法。

20

25

1



2

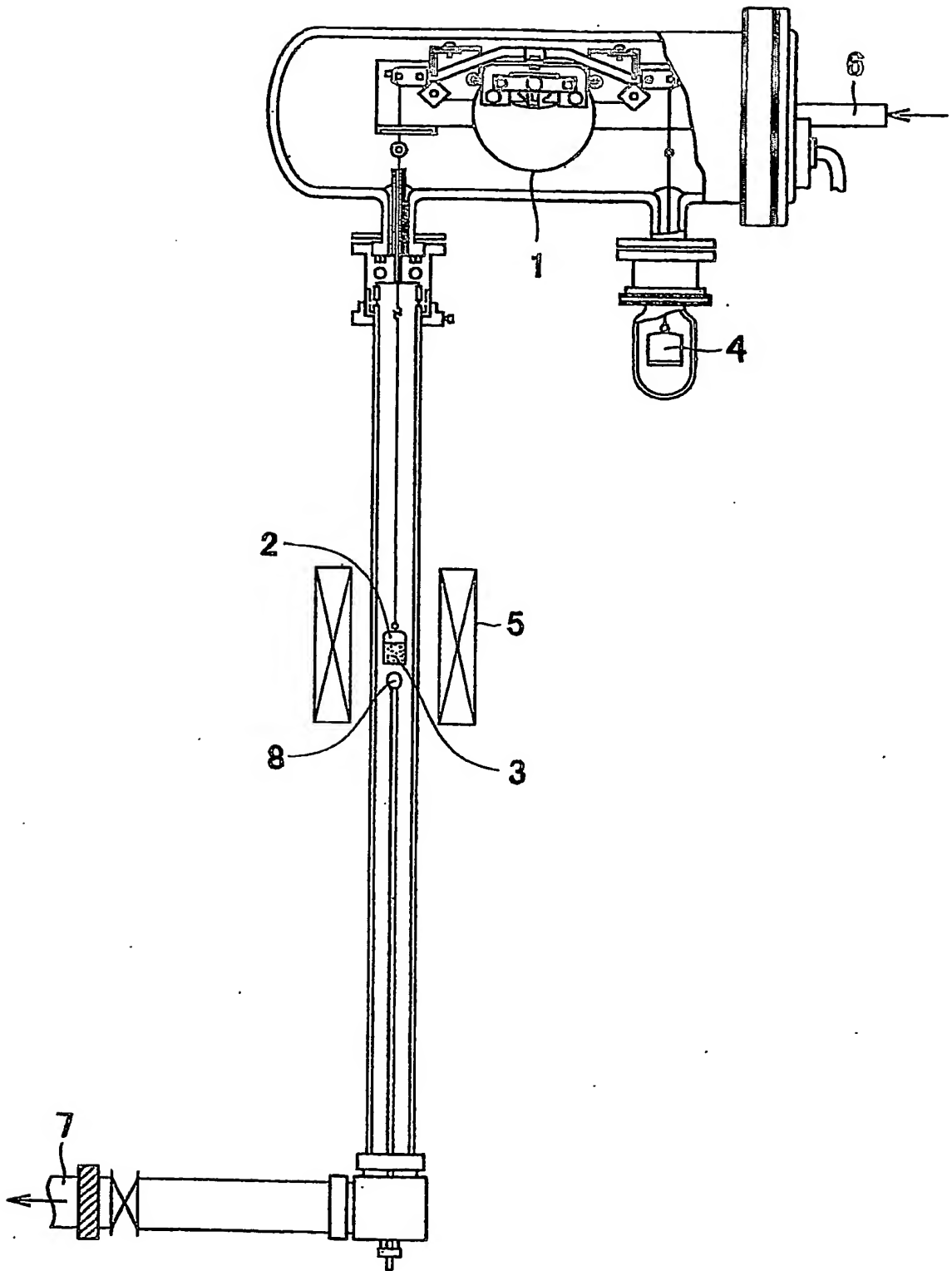
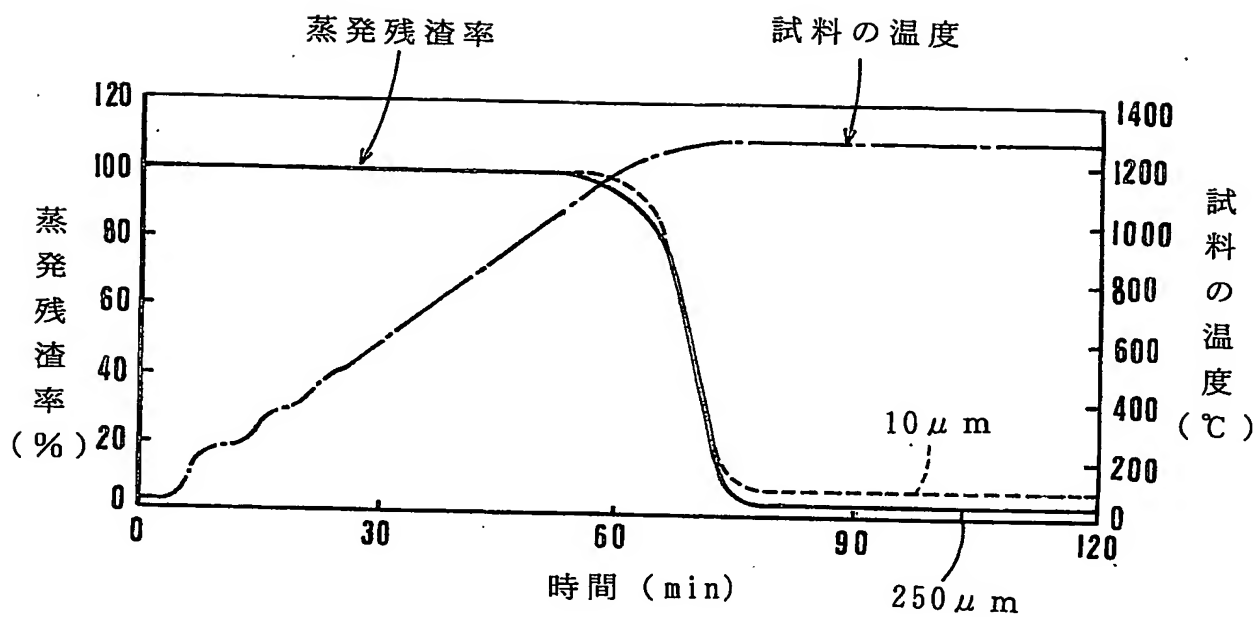


図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, H01M4/04, H01M4/48, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, H01M4/04, H01M4/48, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP 2002-373653 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 December, 2002 (26.12.02), Full text (Family: none) | 1-17 |
| A | JP 2001-226112 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 21 August, 2001 (21.08.01), Full text (Family: none) | 1-17 |
| A | JP 2001-210319 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 03 August, 2001 (03.08.01), Full text (Family: none) | 1-17 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 May, 2004 (14.05.04)Date of mailing of the international search report
01 June, 2004 (01.06.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005527

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | JP 10-50312 A (Seiko Instruments Inc.), 20 February, 1998 (20.02.98), Full text (Family: none) | 1-17 |
| A | JP 2002-42809 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 08 February, 2002 (08.02.02), Full text (Family: none) | 1-17 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/005527

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/02, H01M4/04, H01M4/48, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/02, H01M4/04, H01M4/48, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A | JP 2002-373653 A (信越化学工業株式会社), 2002. 12. 26, 全文 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | JP 2001-226112 A (信越化学工業株式会社), 2001. 08. 21, 全文 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | JP 2001-210319 A (三洋電機株式会社), 2001. 08. 03, 全文 (ファミリーなし) | 1-17 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14. 05. 2004

国際調査報告の発送日

01. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 木村 孔一

4X 3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 10-50312 A (セイコーインスツルメンツ株式会社) , 1998. 02. 20, 全文 (ファミリーなし) | 1-17 |
| A | JP 2002-42809 A (電気化学工業株式会社) , 2002. 02. 08, 全文 (ファミリーなし) | 1-17 |